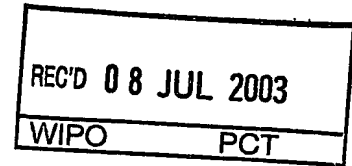


10/519163



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 28 050.9
Anmeldetag: 24. Juni 2002
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE
Bezeichnung: Dikupfer(I)oxalat-Komplexe als Precursor-
Substanzen zur metallischen Kupferabscheidung
IPC: C 07 F, C 23 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

**Dikupfer(I)oxalat-Komplexe als Precursor-
Substanzen zur metallischen Kupferabscheidung**

Dikupfer(I)oxalat-Komplexe als Precursor-Substanzen zur metallischen Kupferabscheidung

5

10

Die Erfindung betrifft Dikupfer(I)oxalat-Komplexe stabilisiert durch neutrale Lewis-Basen-Bausteine und deren Verwendung als Precursor für die Abscheidung von metallischem Kupfer. Als neutrale Lewis-Basen werden Alkine oder Alkene, welche mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthalten, oder Nitrile, gesättigte und ungesättigte Stickstoff-Liganden, Phosphite, Trialkylphosphine, sauerstoff- und schwefelhaltige Liganden verwendet.

15

1. Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

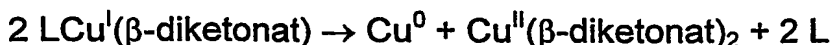
20

25

30

35

Zur Abscheidung dünner Kupferfilme auf Substraten sind inzwischen viele Kupfer-organische Precursor bekannt. Dabei haben sich als vielversprechende Substanzen Kupfer-Verbindungen in der Oxidationsstufe +1 erwiesen, die einen β -Diketonat-Liganden und eine neutrale Lewis-Base L wie zum Beispiel ein Alken oder ein Alkin enthalten. Derartige Komplexe und deren Verwendung als Precursor im CVD-Prozeß (Chemical Vapor Deposition) sind zum Beispiel in US 5,220,044, WO 00/71550, WO 00/17278, US 6,130,345 oder in Chem. Mater. **2001**, 13, 3993; Inorg. Chem. **2001**, 40, 6167; Chem. Mater. **1992**, 4, 365; Organometallics **2001**, 20, 4001 beschrieben. Bevorzugt werden Fluorhaltige β -Diketonat-Liganden wie zum Beispiel Hexafluoroacetylacetonat eingesetzt, da die dazu korrespondierenden Kupfer(I)-Komplexe eine viel höhere thermische Stabilität und eine höhere Flüchtigkeit aufweisen als ihre Fluor-freien Analoga. Fluor-freie Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe wie zum Beispiel Alkin-stabilisierte Kupfer(I)acetylacetonate sind extrem Sauerstoff-empfindlich, zersetzen sich bereits bei 0°C (Chem. Ber. **1995**, 128, 525) und sind damit nicht mehr als Precursor für den CVD-Prozeß geeignet. Die Abscheidung der Kupferschicht erfolgt in einer thermisch induzierten Disproportionierung gemäß der nachfolgenden Gleichung:



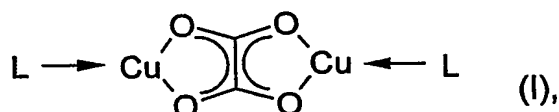
Das entstehende $\text{Cu}^{\text{II}}(\beta\text{-diketonat})_2$ und die Lewis-Base L sind unter den im CVD-Prozeß verwendeten Bedingungen flüchtig und können somit aus dem System entfernt werden. Zurück bleibt idealerweise ein hochreiner Kupferfilm. In dieser Reaktion können jedoch nur 50 % des eingesetzten Kupfer(I)-Precursors in Kupfer(0) umgewandelt werden, die restlichen 50 % enden im entsprechenden $\text{Cu}^{\text{II}}(\beta\text{-diketonat})_2$. Das gleiche Ergebnis wird bei der Verwendung von β -Ketoestern anstelle von β -Diketonen erhalten, wie zum Beispiel in WO 00/08225 oder in US 5,441,766 beschrieben. Als nachteilig hat sich jedoch bei Verwendung von Fluor-haltigen Kupfer(I)-Precursor erwiesen, dass die Haftung der Kupferfilme auf verschiedenen Substratoberflächen nicht optimal ist, was wahrscheinlich auf die van der Waals Kräfte der Fluoratome im Precursor-Molekül und damit auf abstoßende Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Zudem besteht in der Mikroelektronik die Gefahr der Kontamination des Wafers speziell des Siliciums mit Fluor, was zur Unbrauchbarkeit des Wafers führt.

Einen vollständigen Umsatz an Kupfer wird mit Lewis-Basen-stabilisierten Kupfer(I)alkoxiden der Formel $\text{LCu}^{\text{I}}\text{OR}$ (EP 0468396) und mit Lewis-Basen-stabilisierten Kupfer(I)cyclopentadienylen der Formel $\text{LCu}^{\text{I}}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$, beschrieben in EP 0297348 und DE 4124686, erreicht. Zum Teil sind die Beispiele in den genannten Patenten sogar Fluor-frei und bei 25 °C stabil. Da jedoch die thermischen Zersetzungreaktionen in diesen Fällen nicht definiert verlaufen, werden in den Zersetzungreaktionen radikalische Spezies gebildet, die leider zu verunreinigten Kupferfilmen (Sauerstoff ca. 5 %, Kohlenstoff ca. 1 %) führen (MRS Bulletin/August 1994, 41; Chem.Mater. 1992, 4, 577).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Fluor-freie, einfach und kostengünstig herstellbare Kupfer(I)-Precursor für den CVD-Prozeß zur Abscheidung von metallischem Kupfer zur Verfügung zu stellen, die thermisch und möglichst gegenüber Luft stabil sind, sich thermisch in einer definierten Zersetzungreaktion im Temperaturbereich von 100 – 400 °C unter Bildung definierter molekularer, Kupfer-freier, ungiftiger und möglichst gasförmiger Nebenprodukte vollständig zu Kupferfilmen

umsetzen lassen. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung bestehen darin, neben einem einfach und kostengünstig durchführbaren Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Precursor-Substanzen auch ein geeignetes Verfahren zur Herstellung dünner hochreiner Kupferfilme oder -schichten mit Hilfe dieser Precursor zur Verfügung zu stellen und somit auch verbesserte hochreine dünne Kupferschichten.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin Kupfer die Oxidationsstufe +1 aufweist, und

L R-C≡C-R' mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe, R'HC=CHR mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe, R'₃Si-C≡C-R', R'₃N, R'₂N(CH₂)_nNR'₂, substituiertes oder unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, P(OR')₃, P(Alkyl)₃, R'-O-R', R'-O(CH₂)_nO-R', R'-S-R', R'-S(CH₂)_nS-R' oder ein Nitril aus der Gruppe CH₃-C≡N, ^tBu-C≡N, C₄H₉C≡N, Ph-C≡N

bedeutet

mit

R A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl mit mindestens einer SiR'₃- oder COOR'-Gruppe und

R' R, H, A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl,

wobei L, R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können,

und

A geradkettig oder verzweigtes C1-C30-Alkyl, C3-C30-Cycloalkyle, geradkettig oder verzweigtes C2-C30-

Alkenyl, geradkettig oder verzweigtes C3-C30-Cycloalkenyl

Aryl C6-C10-Aryle Alkylaryle

5 Alkylaryl C7-C18-Alkylaryle

Alkinyl geradkettig oder verzweigtes C2-C30-Alkinyl
bedeuten.

10 Erfindungsgemäße Verbindungen sind daher auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

A geradkettiges oder verzweigtes C1-C9-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C9-Alkenyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkenyl

15 Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

Alkinyl geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinyle
bedeuten

20 und L, R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können.

Untergruppen bilden Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin I.

25 A geradkettige oder verzweigte C1-C4-Alkyle aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl oder n-, i- und tert-Butyl, C3-C6-Cycloalkyle aus der Gruppe Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl

35 Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

Alkynyl geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkynyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl

bedeuten

5 und R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können,

oder

10

II.

worin L

R-C≡C-R' oder R'HC=CHR mit jeweils mindestens einer Silyl- oder Estergruppe bedeutet, und die Reste R und R' die in Anspruch 1
15 gegebenen Bedeutungen haben,

oder

III.

20

worin L R'₃Si-C≡C-R' bedeutet

mit

R' SiMe₃, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, Phenyl, COOMe, COOEt,

oder

25

IV.

worin L ein Alkin ist, ausgewählt aus der Gruppe Me₃Si-C≡C-SiMe₃, Me₃Si-C≡C-ⁿBu, MeOOC-C≡C-COOMe, EtOOC-C≡C-COOEt und Me₃Si-C≡C-R', worin R' CH₃, C₂H₅, C₃H₇, Phenyl, COOMe oder COOEt
30 bedeutet,

oder

V.

35

worin L ein Alken ist ausgewählt aus der Gruppe H₂C=CHSiMe₃, H₂C=CHCOOCH₃, H₂C=CHCOOC₂H₅ und H₂C=CHSiR'₃, worin R' un-

abhängig voneinander CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , $\text{HC}=\text{CH}_2$, Phenyl bedeutet,

oder

5 VI.

worin L eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, $^t\text{Bu C}\equiv\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin; $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{-OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{-OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-S-C}_3\text{H}_7$, Ph-S-Ph , $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{-SCH}_3$, $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{-SCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{-SC}_2\text{H}_5$ und $\text{PhS}-(\text{CH}_2)_2\text{-SPh}$.

Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel(I)

Di{[Bis(trimethylsilyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat,
 20 Di{[(Trimethylsilyl)(n-butyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat und
 Di[(Vinyl-t-butyl)dimethylsilan]kupfer(I)}oxalat.

Die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung erfolgt auch durch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie aufgeführt, indem Cu_2O mit Oxalsäure und einer Lewis-Base L in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird und das hergestellte Produkt isoliert wird. Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe durch die besondere Ausgestaltung des Verfahrens, wie es durch die Ansprüche 11 bis 21 beansprucht wird.

30 Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten verwendet.

35 Die Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten, erfolgt durch ein Verfahren, zu dessen Durchführung Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhitzt werden, wodurch die Lewis-Base L abgespal-

ten und metallisches Kupfer durch Decarboxylierung abgeschieden wird:

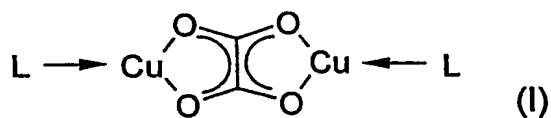
Die Abspaltung der Lewis-Base L erfolgt in einem Temperaturbereich von 100 bis ca. 200 °C. Die als zweite Reaktion erfolgende Decarboxylierung unter Bildung von metallischem Kupfer wird in einem Temperaturbereich von 200 bis 300 °C abgeschlossen.

Die abgespaltene Lewis-Base L wird recycelt und erneut in einem Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt und zur Herstellung von hochreinen dünnen metallischen Kupferschichten verwendet.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erfolgt somit insbesondere durch hochreine dünne metallische Kupferschicht mit verbesserten Eigenschaften, hergestellt unter Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in dem erfindungsgemäßen Verfahren

2. Beschreibung der Erfindung

Durch die vorliegende Erfindung werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



zur Verfügung gestellt, worin jeweils unabhängig von der Stellung im Komplex und voneinander

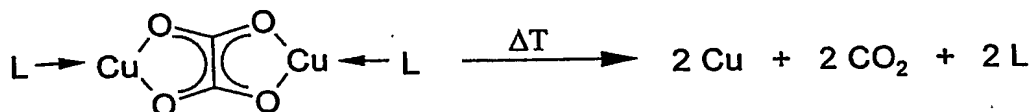
L für ein Alkin $R-C\equiv C-R'$ oder Alken $R'HC=CHR$ steht, welches mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthält. L kann weiter ein Nitril $R'-C\equiv N$, ein gesättigter oder ungesättigter Stickstoff-Ligand, ein Phosphit $P(OR')_3$, ein Trialkylphosphin $P(Alkyl)_3$, ein Ether $R'-O-R'$, ein Diether, ein Thioether $R'-S-R'$ oder ein Dithioether sein. Die Oxidationsstufe des Kupfers beträgt +1.

R kann Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl mit mindestens einer SiR'_3 oder COOR' Gruppe sein.

R' kann unabhängig voneinander R oder H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl sein.

Die Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) erfolgt durch Umsetzung von Cu_2O , Oxalsäure und dem neutralen Liganden L oder den zwei verschiedenen neutralen Liganden in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich als Temperatur-stabile Substanzen rein isolieren. Zudem zeichnen sich die erhaltenen Substanzen durch eine überraschend und ungewöhnlich hohe Oxidationsbeständigkeit aus, sie können ohne Probleme an der Luft gehandhabt werden, was die nachfolgende Verwendung der Substanzen als Precursor zur Abscheidung von metallischem Kupfer enorm erleichtert.

Erhitzt man die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), so bleibt ein hochreiner Kupferspiegel zurück; alle Nebenprodukte sind flüchtig und können somit sehr einfach vom Reaktionsort entfernt werden. Die thermische Zersetzung läuft nach der folgenden Gleichung ab:



Als Zersetzungsprodukte entstehen neben metallischem Kupfer nur Kohlendioxid und die Lewis-Base L, die regeneriert und wiederverwendet werden kann.

Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Precursor zur Abscheidung von metallischem Kupfer. Die Abscheidung kann sowohl aus der Gasphase als auch aus einer Lösung durch Kontakt des Precursors mit einem Substrat erfolgen. Vorteilhaft im Vergleich zum Stand der Technik ist, dass erstmals Kupfer(I)-Precursor zugänglich sind, mit denen sich zu 100 % metallisches Kupfer in einer definierten Radikal-freien Zersetzungsreaktion unter Bildung hochreiner

Kupferfilme abscheiden lassen. Damit läßt sich die Ausbeute an abgeschiedenem metallischen Kupfer von 50 auf 100 % im Vergleich zum Stand der Technik erhöhen. Die hohe Stabilität und Unempfindlichkeit der Verbindungen insbesondere die hohe Oxidationsstabilität vereinfacht das Handling der Verbindungen im Verfahren zur Abscheidung von metallischem Kupfer enorm und wirkt sich somit kostengünstig auf den Abscheideprozeß aus.

Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Vergleich zu der nach dem Stand der Technik verwendeten Substanz (CupraSelect®) sind somit: bessere physikalische Eigenschaften wie höhere thermische Beständigkeit, bessere chemische Eigenschaften wie höhere Oxidationsstabilität, einfachere Handhabung, kostengünstigere Synthese aufgrund des viel kostengünstigeren Eduktes Oxalsäure im Vergleich zu Hexafluoroacetylaceton, doppelt so hohe Ausbeute an metallischem Kupfer im Abscheideprozeß, Kupfer-freie und ungiftige Nebenprodukte, weniger Nebenprodukte und damit eine geringere Umweltbelastung. Zudem sind keine Fluoratome in den Verbindungen enthalten, die zur Fluor-Kontamination und damit zur Unbrauchbarkeit von Wafern führen können.

Insgesamt ist damit die Synthese der erfindungsgemäßen Kupfer(I)-Precursor einfacher und kostengünstiger als die des kommerziell erhältlichen Kupfer(I)-Precursors CupraSelect®, wobei es sich um (Trimethylvinylsilan)kupfer(I)hexafluoroacetylacetonat handelt. Gleichzeitig kann durch die erfindungsgemäßen Precursor sowohl die Qualität der Kupferbeschichtungen erhöht werden und das Verfahren umweltfreundlicher gestaltet werden.

3. Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten ein Oxalat-Dianion und zwei Kupfer-Zentren in der Oxidationsstufe +1, wobei das Oxalat-Dianion als Brücke durch eine doppelte η^2 -Koordination an die beiden Kupfer(I)-Zentren unter Ausbildung zweier Fünfringe gebunden ist. Stabilisiert wird der Dikupfer(I)oxalat-Baustein

durch Koordination von neutralen Liganden L an jeweils ein Kupfer(I)-Zentrum, vorzugsweise zwei gleichen Liganden L, so dass beide Kupfer(I)-Zentren mindestens eine pseudo-trigonal-planare, gegebenenfalls auch eine tetraedrische Umgebung aufweisen. Die im Gesamtkomplex enthaltenen Kupferatome können durch zwei unterschiedliche Liganden L koordiniert sein. Im folgenden wird zur Vereinfachung allgemein von dem Liganden oder der Lewis-Base L gesprochen, obwohl darunter auch zwei verschiedene Liganden oder Lewis-Basen L verstanden werden können.

L steht für ein Alkin $R-C\equiv C-R'$ oder Alken $R'HC=CHR$, welches mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthält. L kann weiter ein Nitril $R'-C\equiv N$, ein gesättigter oder ungesättigter Stickstoff-Ligand wie zum Beispiel R'_3N , $R'_2N(CH_2)_nNR'_2$, substituiertes oder unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin bzw. 1,10-Phenanthrolin, ein Phosphit $P(OR')_3$, ein Alkylphosphin $P(Alkyl)_3$, ein Ether $R'-O-R'$, ein Diether, ein Thioether $R'-S-R'$ oder ein Dithioether sein. R wiederum kann Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl mit mindestens einer SiR'_3 oder $COOR'$ Gruppe sein. R' kann unabhängig voneinander R oder H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkinyl sein.

Alkyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C1-C30-Alkyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C1-C9-Alkyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C1-C4-Alkyle aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl oder n-, i- und tert-Butyl. Cycloalkyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C3-C30-Cycloalkyle sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkyle, besonders bevorzugt C3-C6-Cycloalkyle aus der Gruppe Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Alkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C2-C30-Alkenyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkenyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl. Cycloalkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C3-C30-Cycloalkenyle sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkenyle, besonders bevorzugt C3-C6-

Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl.

Arylgruppen können C6-C10-Aryle sein, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl. Alkylaryle können C7-C18-Alkylaryle sein, vorzugsweise Toluyl oder Mesityl.

Alkynyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C2-C30-Alkynyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkynyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkynyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl.

Als neutrale Lewis-Basen eignen sich besonders gut Alkine der Formel $R-C\equiv C-R'$ und Alkene der Formel $R'HC=CHR$, welche mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthalten. Vorzugsweise werden Alkine aus der Gruppe $R'_3Si-C\equiv C-R'$ eingesetzt und besonders gute Ergebnisse werden mit den Alkinen $Me_3Si-C\equiv C-R'$ ($R' = SiMe_3, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Phenyl, COOMe, COOEt$) und mit den Alkinen $MeOOC-C\equiv C-COOMe$ und $EtOOC-C\equiv C-COOEt$ erhalten. Vorzugsweise werden Alkene aus der Gruppe $R'HC=CHR$ eingesetzt und besonders gute Eigenschaften werden mit den Alkenen $H_2C=CHSiMe_3$, $H_2C=CHSiR'_3$, in denen R' unabhängig voneinander $CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, HC=CH_2, Phenyl$ sein kann, erhalten und mit den Alkenen $H_2C=CHCOOCH_3$ und $H_2C=CHCOOC_2H_5$. Besonders gute Ergebnisse werden mit den Alkinen $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$, $Me_3Si-C\equiv C-^nBu$ und dem Alken $H_2C=CHSiMe_2^tBu$ erhalten.

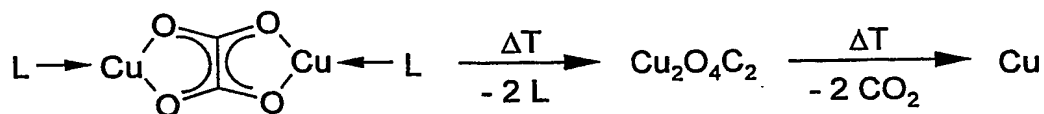
Weiter sind als neutrale Lewis-Basen geeignet: Nitrile $R'C\equiv N$ zum Beispiel $CH_3-C\equiv N$, $^tBu C\equiv N$, $C_4H_9C\equiv N$ oder $Ph-C\equiv N$; gesättigte oder ungesättigte Stickstoff-Liganden R'_3N wie zum Beispiel $N(CH_3)_3$, $N(C_2H_5)_3$ oder $R'_2N(CH_2)_nNR'_2$ wie zum Beispiel $H_2N-(CH_2)_2-NH_2$, $(CH_3)_2N-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2N-(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$, $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$, $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-N(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2N-(CH_2)_4-N(C_2H_5)_2$ oder substituiertes oder unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin bzw. 1,10-Phenanthrolin, 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin; Phosphite der Formel $P(OR')_3$ zum Beispiel $P(OCH_3)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $P(OC_6H_{11})_3$, $P(OPh)_3$; Trialkylphosphine der Formel PR'_3 zum Beispiel $P(CH_3)_3$, $P(C_2H_5)_3$, $P(C_3H_7)_3$, $P(C_4H_9)_3$, $P(C_6H_{11})_3$; Ether

der Formel $R'-O-R'$ und $R'O-(CR'_2)_n-OR'$ zum Beispiel $C_2H_5-O-C_2H_5$,
 $CH_3-O-C_4H_9$, $CH_3O-(CH_2)_2-OCH_3$, $C_2H_5O-(CH_2)_2-OC_2H_5$, Thioether der
Formel $R'-S-R'$ und $R'S-(CR'_2)_n-SR'$ zum Beispiel CH_3-S-CH_3 , C_2H_5-S-
 C_2H_5 , $C_3H_7-S-C_3H_7$, $Ph-S-Ph$, $CH_3S-(CH_2)_2-SCH_3$, $CH_3S-(CH_2)_3-SCH_3$,
5 $C_2H_5S-(CH_2)_2-SC_2H_5$, $PhS-(CH_2)_2-SPh$.

Die Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) erfolgt durch
Umsetzung von Cu_2O , Oxalsäure und der Lewis-Base L unter Schutz-
gasatmosphäre in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmit-
tel. Als Lewis-Base L können zu diesem Zweck zwei verschiedene Le-
wis-Basen L im äquimolaren Verhältnis eingesetzt werden. Die Rei-
henfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden.
Vorzugsweise werden, wenn als Lewis-Base L ein Gemisch aus zwei
entsprechenden Verbindungen eingesetzt werden soll, beide Verbin-
dungen gleichzeitig zu der Reaktionsmischung hinzugefügt oder vor der
Zugabe miteinander vermischt werden. Die Ausgangsverbindungen
können in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelöst bzw. suspendiert
oder ohne Lösungsmittel als Feststoff bzw. Flüssigkeit zugegeben wer-
den. Als geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion kön-
nen inerte aprotische Lösungsmittel wie offenkettige oder zyklische ali-
phatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die teilweise haloge-
niert sein können, oder Ether und zyklische Ether verwendet werden.
Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Pentan, Hexan, Heptan,
Cyclohexan, Toluol, Methylenchlorid, Trichlormethan, Chlorbenzol,
Diethylether oder Tetrahydrofuran. Als Schutzgasatmosphäre können
Stickstoff oder Argon dienen. Das stöchiometrische Verhältnis der
Edukte Cu_2O , Oxalsäure und der Lewis-Base L liegt zwischen 1:1:1 und
1:1:4, vorzugsweise zwischen 1:1:1 und 1:1:3 und besonders bevorzugt
bei 1:1:2. Die Lewis-Base L sollte nicht im Unterschuß bezüglich Oxal-
säure und Cu_2O zugegeben werden. Die Reaktion kann in einem Tem-
peraturbereich von -30 bis $+100$ °C, vorzugsweise von 0 bis 50 °C und
ganz bevorzugt zwischen 20 und 40 °C erfolgen. Die höchsten Aus-
beuten werden bei Raumtemperatur erhalten. Die Reaktionszeit beträgt
zwischen 1 und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Stunden
und ganz bevorzugt zwischen 3 und 6 Stunden. Die Reaktionslösung
verändert sich beginnend von einer roten Suspension hin zu einer farb-
35

losen oder bräunlichen Lösung oder Suspension je nach Art des entstehenden Komplexes. Die unlöslichen Bestandteile werden abgetrennt. Dieses kann durch Filtration, Zentrifugieren oder andere dem Fachmann bekannte Methoden erfolgen. Man erhält eine klare farblose, gelbe oder rote Lösung je nach Art der eingesetzten Lewis-Base L. Anschließend werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) isoliert. Dieses kann nach Entfernung des Lösungsmittels nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Gegebenenfalls erfolgt eine weitere Aufreinigung. Anstelle der mechanischen Abtrennung der Feststoffe aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration oder andere Methoden kann auch eine Extraktion zur Abtrennung des gebildeten Produktes erfolgen. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind, wie oben bereits beschrieben, überraschend Temperatur-stabil und lassen sich daher gut als reine Substanzen isolieren und anschließend analytisch und spektroskopisch charakterisieren.

Das thermische Verhalten der Verbindungen kann mittels TGA (thermogravimetrische Analyse) und DSC (Differential Scanning Calorimetry) untersucht werden. Durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass die Zersetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen in 2 Stufen erfolgt:



Zuerst spaltet sich die Lewis-Base L vom Kupfer(I)-Komplex ab, in der zweiten Stufe erfolgt die Decarboxylierung unter Bildung von metallischem Kupfer. Die erste Stufe erfolgt in einem Temperaturbereich von ca. 100 bis ca. 200 °C, die zweite ab ca. 200 und ist bei ca. 300 °C abgeschlossen. Wobei jedoch die Abspaltung der Lewis-Basen und die Decarboxylierungsreaktion beim Übergang zu höheren Temperaturen durchaus parallel ablaufen können. Der Restgehalt entspricht exakt dem Kupfer-Anteil in dem entsprechenden Kupfer(I)-Precursor, so dass die Ausbeute an metallischem Kupfer mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) doppelt so hoch ist wie die des Stands der Technik.

Durch diese effiziente Zersetzungsreaktion entstehen mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weniger Nebenprodukte im Vergleich zum Stand der Technik. Es bildet sich im Abscheideprozess die freie Lewis-Base L zurück, die durch entsprechende Vorrichtungen, wie Beispielsweise Kühlfallen in der Abluft, aufgefangen und wieder verwendet werden kann; als zweites Nebenprodukt entsteht Kohlendioxid. Die Nebenprodukte sind somit im Vergleich zum Stand der Technik, bei dem Kupfer(II)hexafluoroacetylacetonat und die Lewis-Base Trimethylvinylsilan als Nebenprodukte entstehen, Kupfer-frei, nicht toxisch und somit ungefährlicher. Damit ist die Umweltbelastung wesentlich geringer als die bei der Verwendung der Verbindungen des Stands der Technik.

Als thermisch stabile und am wenigstens oxidationsempfindliche Verbindung hat sich $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erwiesen. Die Verbindung ist bis 100 °C stabil und kann unbegrenzt an der Luft gehandhabt werden. Dieses ist im Vergleich zum Stand der Technik ein enormer Fortschritt, da das CupraSelect® sich bereits ab ca. 50 °C langsam zersetzt und die Verbindung auch an Luft schnell zu Kupfer(II) oxidiert wird. Dies ermöglicht eine sehr viel einfachere Handhabung nicht nur bei der Synthese sondern auch im Abscheideprozeß.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich als Precursor zur metallischen Kupferabscheidung verwenden. Die Abscheidung metallischer Kupferfilme kann sowohl aus der Gasphase als auch mittels einer Lösung durch den Kontakt des Precursors mit einem Substrat erfolgen.

Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren. Weiterhin ist der Inhalt der zitierten Patentanmeldungen als Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung, die der Beschreibung zugrunde liegt, anzusehen.

4. Beispiele

Beispiel 1

Di{[Bis(trimethylsilyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat

5 Zu einer Suspension von 3.4 g Cu_2O in 30 ml Methylenchlorid werden in einer Inertgasatmosphäre 8 g $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ und 2.14 g Oxalsäure gegeben und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung unlöslicher Rückstände wird die Lösung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und der Rückstand auf der Fritte zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die farblose Lösung wird eingeeengt, und bei -30°C werden 10 farblose Kristalle von $(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erhalten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Si}_4$ (555.92 g/mol). Analyse [%]: berechnet: C 38.9, H 6.5, gefunden: C 38.7, H 6.6. IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 1935, ν_{CO_2} 1642. ^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: 0.30 (s, 36 H, SiMe_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: 0.0 (SiMe_3), 114.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 171.8 (CO_2). TG (30–1000°C, $5^\circ\text{C}/\text{min}$) Zweistufenzerfall, 1. Stufe Temperaturbereich 100–170°C Gewichtsabnahme 65% (2 $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$), 2. Stufe Temperaturbereich 230–290°C, Gewichtsabnahme 11% (2 CO_2), Restgehalt 24% (2 Cu).

20 In Abb. 1 ist der Zerfall des hergestellten *Di{[Bis(trimethylsilyl)acetylen]kupfer(I)}oxalats* in Abhängigkeit von der Temperatur unter Abscheidung einer dünnen Kupferschicht auf einem Substrat dargestellt.

Beispiel 2

Di{[(Trimethylsilyl)(n-butyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat

30 Zu einer Suspension von 1.8 g Cu_2O in 400 ml Methylenchlorid werden in einer Inertgasatmosphäre 5 ml $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$ und 1.13 g Oxalsäure gegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung unlöslicher Rückstände wird die Lösung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und der Rückstand auf der Fritte zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die farblose Lösung wird eingeeengt, und bei -30°C werden 35 farblose Kristalle von $(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}^n\text{Bu})_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{C}_2$ erhalten.

$C_{20}H_{36}Cu_2O_4Si_4$ (523.77 g/mol). IR (KBr) [cm^{-1}]: $\nu_{C\equiv C}$ 1986, ν_{CO_2} 1596.
 1H -NMR ($CDCl_3$) [ppm]: 0.29 (s, 18 H, $SiMe_3$), 0.93 [t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6 H, $(CH_2)_3CH_3$], 1.3-1.6 [m, 4 H, $(CH_2)_2CH_2CH_3$], 1.5-1.8 (m, 4 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.58 [t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 4 H, $CH_2(CH_2)_2CH_3$]. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) [ppm]: 0.0 ($SiMe_3$), 13.4 [$(CH_2)_3CH_3$], 21.7 [$(CH_2)_2CH_2CH_3$], 22.5 ($CH_2CH_2CH_2CH_3$), 30.9 ($\equiv CCH_2$), 85.4 ($\equiv CCH_2$), 112.9 ($SiC\equiv C$), 171.4 (CO_2). TG (30–1000°C, 5°C/min) Zweistufenzerfall, 1. Stufe Temperaturbereich 70–150°C Gewichtsabnahme 53% (2 $Me_3SiC\equiv CBu$), 2. Stufe Temperaturbereich 170–300°C, Gewichtsabnahme 23% (2 CO_2), Restgehalt 24% (2 Cu).

In Abb. 2 ist der Zerfall des hergestellten $Di\{[(Trimethylsilyl)(n-butyl)acetylen]kupfer(I)\}oxalat$ s in Abhängigkeit von der Temperatur unter Abscheidung einer dünnen Kupferschicht auf einem Substrat dargestellt.

Beispiel 3

*Di[(Vinyl-*t*-butyldimethylsilan)kupfer(I)]oxalat*

Zu einer Suspension von 1.8 g Cu_2O in 400 ml Methylenchlorid werden in einer Inertgasatmosphäre 4.8 ml $H_2C=CHSiMe_2^tBu$ und 1.13 g Oxalsäure gegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Abtrennung unlöslicher Rückstände wird die Lösung über eine Fritte mit Kieselgel gegeben und der Rückstand auf der Fritte zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die farblose Lösung wird eingeeengt, und bei –30°C werden farblose Kristalle von $(H_2C=CHSiMe_2^tBu)_2Cu_2O_4C_2$ erhalten.

$C_{18}H_{36}Cu_2O_4Si_2$ (499.75 g/mol). IR (KBr) [cm^{-1}]: ν_{CO_2} 1603. 1H -NMR ($CDCl_3$) [ppm]: 0.14 (s, 12 H, $Si(CH_3)_2$), 0.90 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 4.50 (dd, $J_{trans} = 18.3$ Hz, $J_{gem} = 2.5$ Hz, 2 H, $SiCH=CH_2$), 4.78 (dd, $J_{trans} = 18.3$ Hz, $J_{cis} = 13.3$ Hz, 2 H, $SiCH=CH_2$), 4.86 (dd, $J_{cis} = 13.3$ Hz, $J_{gem} = 2.5$ Hz, 2 H, $SiCH=CH_2$). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) [ppm]: –5.8 ($SiMe_2$), 16.8 (CMe_3), 26.2 (CMe_3), 91.0 ($=CH_2$), 97.4 ($=CHSi$), 171.6 (CO_2). TG (30–1000°C, 5°C/min) Dreistufenzerfall, 1. Stufe Temperaturbereich 70–

130°C Gewichtsabnahme 39% und 2. Stufe Temperaturbereich 130-175°C Gewichtsabnahme 15% (2 Me₃SiC≡CBu), 3. Stufe Temperaturbereich 175-310°C, Gewichtsabnahme 19% (2 CO₂), Restgehalt 27% (2 Cu).

5

In Abb. 3 ist der Zerfall des hergestellten Di[(Vinyl-t-butyldimethylsilan)kupfer(I)]oxalats in Abhängigkeit von der Temperatur unter Abscheidung einer dünnen Kupferschicht auf einem Substrat dargestellt.

10

15

20

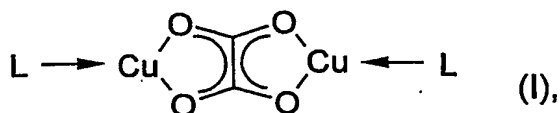
25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin Kupfer die Oxidationsstufe +1 aufweist, und

10
15
L R-C≡C-R' mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe,
R'HC=CHR mit mindestens einer Silyl- oder Estergruppe,
R'₃Si-C≡C-R', R'₃N, R'₂N(CH₂)_nNR'₂, substituiertes oder
unsubstituiertes 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin,
P(OR')₃, P(Alkyl)₃, R'-O-R', R'-O(CH₂)_nO-R', R'-S-R', R'-
S(CH₂)_nS-R' oder ein Nitril aus der Gruppe CH₃-C≡N,
tBu-C≡N, C₄H₉C≡N und Ph-C≡N

bedeutet

mit

20
R A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl mit mindestens einer SiR'₃-
oder COOR'-Gruppe und

R' R, H, A, Aryl, Alkylaryl oder Alkynyl,

wobei L, R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen
Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen
annehmen können,

und

30
A geradkettig oder verzweigtes C1-C30-Alkyl, C3-C30-
Cycloalkyle, geradkettig oder verzweigtes C2-C30-
Alkenyl, geradkettig oder verzweigtes C3-C30-Cyclo-
alkenyl

Aryl C6-C10-Aryle Alkylaryle

Alkylaryl C7-C18-Alkylaryle

35 Alkynyl geradkettig oder verzweigtes C2-C30-Alkynyl

bedeuten.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

A geradkettiges oder verzweigtes C1-C9-Alkyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C9-Alkenyl, geradkettiges oder verzweigtes C3-C9-Cycloalkenyl

Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

Alkinyl geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinyle

bedeuten

und R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin

A geradkettige oder verzweigte C1-C4-Alkyle aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl oder n-, i- und tert-Butyl, C3-C6-Cycloalkyle aus der Gruppe Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, geradkettiges oder verzweigtes C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl

Aryl Phenyl, Naphthyl,

Alkylaryl Toluyl oder Mesityl,

Alkinyl geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkinyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl

bedeuten

und R und R' jeweils unabhängig voneinander in verschiedenen Positionen des Moleküls gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen können.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin L

$R-C\equiv C-R'$ oder $R'HC=CHR$ mit jeweils mindestens einer Silyl- oder Estergruppe bedeutet, und die Reste R und R' die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben.

- 5 5. Verbindungen gemäß Anspruch 1,
worin L
 $R'_3Si-C\equiv C-R'$ bedeutet
mit
R' SiMe₃, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, Phenyl, COOMe, COOEt.
- 10 6. Verbindungen gemäß Anspruch 1,
worin L ein Alkin ist, ausgewählt aus der Gruppe Me₃Si-C≡C-SiMe₃,
Me₃Si-C≡C-ⁿBu, MeOOC-C≡C-COOMe, EtOOC-C≡C-COOEt und
Me₃Si-C≡C-R', worin R' CH₃, C₂H₅, C₃H₇, Phenyl, COOMe oder
COOEt bedeutet.
- 15 7. Verbindungen gemäß Anspruch 1,
worin L ein Alken ist ausgewählt aus der Gruppe H₂C=CHSiMe₃,
H₂C=CHCOOCH₃, H₂C=CHCOOC₂H₅ und H₂C=CHSiR'₃, worin R'
unabhängig voneinander CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, HC=CH₂, Phenyl
bedeutet.
- 20 8. Verbindungen gemäß Anspruch 1,
worin L eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe CH₃-C≡N,
^tBu C≡N, C₄H₉C≡N, Ph-C≡N; N(CH₃)₃, N(C₂H₅)₃, H₂N-(CH₂)₂-NH₂,
(CH₃)₂N-(CH₂)₂-N(CH₃)₂, (C₂H₅)₂N-(CH₂)₂-N(C₂H₅)₂, H₂N-(CH₂)₄-NH₂,
(CH₃)₂N-(CH₂)₄-N(CH₃)₂, (C₂H₅)₂N-(CH₂)₄-N(C₂H₅)₂, 2,9-Dimethyl-
1,10-Phenanthrolin; P(OCH₃)₃, P(OC₂H₅)₃, P(OC₆H₁₁)₃, P(OPh)₃;
P(CH₃)₃, P(C₂H₅)₃, P(C₃H₇)₃, P(C₄H₉)₃, P(C₆H₁₁)₃; C₂H₅-O-C₂H₅, CH₃-
O-C₄H₉, CH₃O-(CH₂)₂-OCH₃, C₂H₅O-(CH₂)₂-OC₂H₅, CH₃-S-CH₃,
25 C₂H₅-S-C₂H₅, C₃H₇-S-C₃H₇, Ph-S-Ph, CH₃S-(CH₂)₂-SCH₃, CH₃S-
(CH₂)₃-SCH₃, C₂H₅S-(CH₂)₂-SC₂H₅ und PhS-(CH₂)₂-SPh.
- 30 9. Verbindungen der allgemeinen Formel(I)
Di{[Bis(trimethylsilyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat,
Di{[(Trimethylsilyl)(n-butyl)acetylen]kupfer(I)}oxalat,
35 Di[(Vinyl-t-butyldimethylsilan)kupfer(I)]oxalat.

- 5 10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass Cu_2O mit Oxalsäure und einer Lewis-Base L in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird und das hergestellte Produkt isoliert wird.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein inertes aprotisches organisches Lösungsmittel verwendet wird, bei dem es sich um offenkettige oder zyklische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, um halogenierte aliphatische oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe oder um lineare oder cyclische Ether oder um Gemische dieser Kohlenwasserstoffe handelt.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Methylenchlorid, Trichlormethan, Chlorbenzol, Diethylether oder Tetrahydrofuran, verwendet wird.
- 20 13. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.
- 25 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzgas Stickstoff oder Argon eingesetzt wird.
- 30 15. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Base L im Überschuss bezogen auf stöchiometrische Verhältnis der Edukte Cu_2O und Oxalsäure eingesetzt wird, mindestens aber in gleichem stöchiometrischen Verhältnis.
- 35 16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte Cu_2O , Oxalsäure und Lewis-Base L im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 : 1 bis 1 : 1 : 4 eingesetzt werden.

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10, 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass zwei verschiedene Lewis-Basen L in gleichen molaren Mengen eingesetzt werden.
- 5 18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung innerhalb einer Reaktionszeit von 1 bis 24 Stunden in einem Temperaturbereich von – 30 bis +100 °C durchgeführt wird.
- 10 19. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass bei Raumtemperatur gearbeitet wird.
- 15 20. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass nach erfolgter Reaktion unlösliche Bestandteile abgetrennt werden und das Reaktionsprodukt aus der Lösung isoliert und gegebenenfalls gereinigt wird, oder dass das Reaktionsprodukt durch Extraktion vom Reaktionsgemisch abgetrennt, isoliert und gegebenenfalls gereinigt wird.
- 20 21. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass unlösliche Bestandteile durch Filtration abgetrennt werden.
- 25 22. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten.
- 30 23. Verfahren zur Herstellung von hochreinen dünnen Kupfermetallschichten, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9 erhitzt werden, wodurch die Lewis-Base L abgespalten und metallisches Kupfer durch Decarboxylierung abgeschieden wird.
- 35 24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Abspaltung der Lewis-Base L in einem Temperaturbereich von 100 bis ca. 200 °C erfolgt und die Decarboxylierung unter Bildung von metallischem Kupfer in einem Temperaturbereich von 200 bis 300 °C abgeschlossen wird.

25. Verfahren gemäß der Ansprüche 23 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die abgespaltene Lewis-Base L recycelt wird, erneut in einem Verfahren gemäß der Ansprüche 10 bis 21 eingesetzt und zur Herstellung von hochreinen dünnen metallischen Kupferschichten verwendet wird.

26. Hochreine dünne metallische Kupferschicht, hergestellt unter Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 9.

*

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft Dikupfer(I)oxalat-Komplexe stabilisiert durch neutrale Lewis-Basen-Bausteine und deren Verwendung als Precursor für die Abscheidung von metallischem Kupfer. Als neutrale Lewis-Basen werden Alkine oder Alkene, welche mindestens eine Silyl- oder Estergruppe enthalten, oder Nitrile, gesättigte und ungesättigte Stickstoff-Liganden, Phosphite, Trialkylphosphine, sauerstoff- und schwefelhaltige Liganden verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

Sample: CuCVD-02-JE-33
 Size: 18.8690 mg
 Method: Informationslauf
 Comment: 5°C/MIN sehr ger. N2 Platin Teller
 TGA
 File: A: 250-02.2
 Operator: Rudolph
 Run Date: 7-May-02 13:55
 T82050

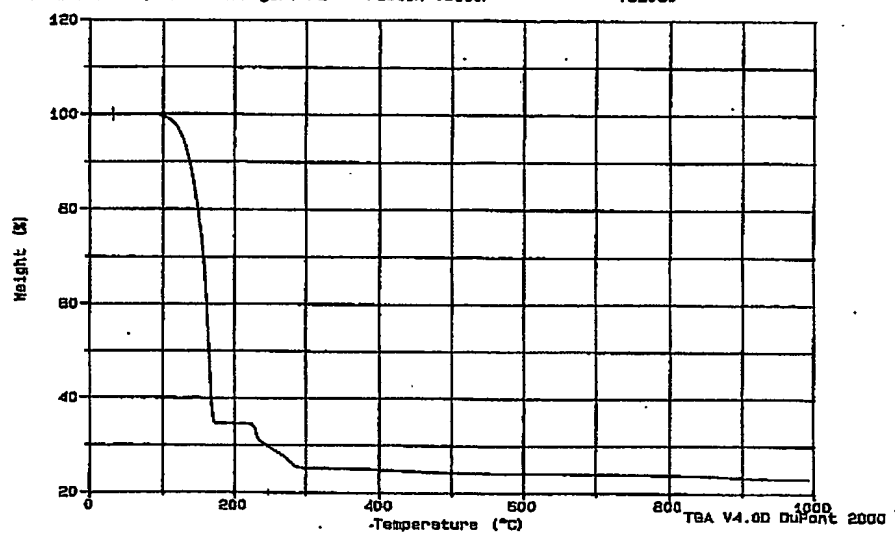


Abb. 1

Sample: CUCVD-02-JE-52
Size: 19.8050 mg
Method: Informationslauf
Comment: 5°C/MIN sehr ger. N2 Platin Teller
TGA
File: A: 327-02.1
Operator: Rudolph
Run Date: 14-Jun-02 07:20
TG2050

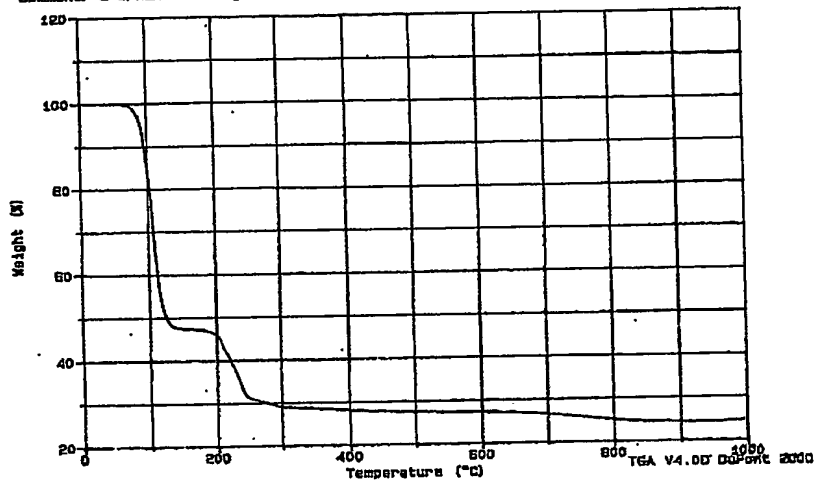


Abb. 2

Sample: CuCVD-02-JE-S2
Size: 49.8050 mg
Method: Informationslauf
Comment: 5°C/MIN sehr ger. N2 Platin Teller

TGA

File: A:327-02.1
Operator: Rudolph
Run Date: 14-Jun-02 07:20
TG2050

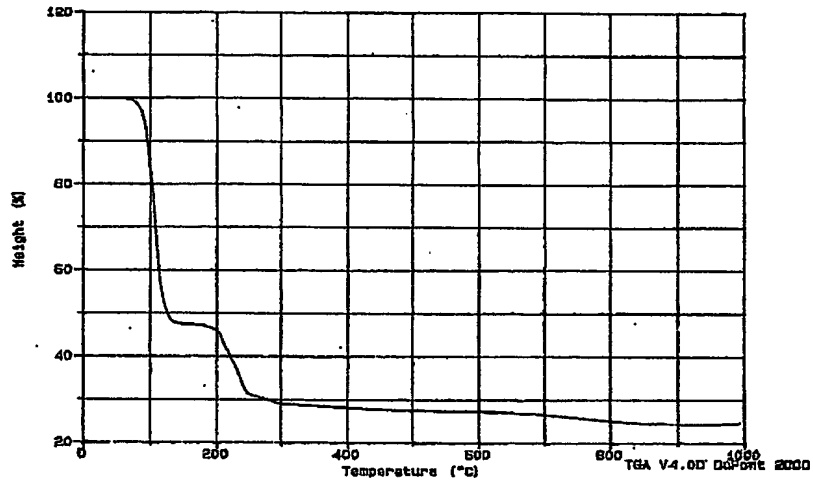


Abb. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.